

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10298366 A**(43) Date of publication of application: **10 . 11 . 98**

(51) Int. Cl.

**C08L 23/10**  
**C08K 3/00**  
**C08L 53/02**  
**/(C08L 23/10 , C08L 53:02 , C08L**  
**25:04 , C08L 23:04 , C08L 23:16 )**

(21) Application number: **09111028**(22) Date of filing: **28 . 04 . 97**(71) Applicant: **MITSUI CHEM INC GRAND  
POLYMER:KK**(72) Inventor: **MORIYA SATORU  
ISHIMOTO AKIO  
SAKAI IKUNORI**(54) **POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition that is excellent in stiffness, heat resistance, shock resistance and moldability by formulating a specific crystalline polypropylene, a hydrogenated aromatic vinyl-conjugate diene block copolymer, inorganic filler and other certain known components.

**SOLUTION:** This polypropylene composition comprises (A) 50-85 wt.% of crystalline polypropylene with a

melt-flow rate of 70-200 g/10 min. (MFR; 230°C under 2,160 g load), (B) 2-20 wt.% of an aromatic vinyl-conjugate diene block copolymer of  $\leq 22$  wt.% styrene content with a melt-flow rate of  $\approx 5$  g/10 min., (C) 0-16 wt.% of an aromatic vinyl-conjugate diene block copolymer of  $\approx 25$  wt.% styrene content with a melt-flow rate of  $\leq 10$  g/10 min., (D) 0-10 wt.% of an aromatic hydrocarbon copolymer, (E) 0-10 wt.% of crystalline polyethylene-butene, (F) 0-20 wt.% of a flexible ethylene- $\alpha$ -olefin and (G) 5-25 wt.% of an inorganic filler.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-298366

(43)公開日 平成10年(1998)11月10日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 23/10

C 0 8 L 23/10

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

C 0 8 L 53/02

C 0 8 L 53/02

// (C 0 8 L 23/10

53: 02

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-111028

(22)出願日

平成9年(1997)4月28日

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(71)出願人 596059945

株式会社グラントポリマー

東京都中央区京橋一丁目18番1号

(72)発明者 守 屋 悟

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 石 本 昭 夫

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリプロピレン樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 本発明は、剛性、耐熱性および耐衝撃性に優れるとともに、特に成形性に優れ、外観美麗な成形品を得ることができるポリプロピレン組成物。

【解決手段】 (A) MFRが70g/10分を超え200g/10分未満の結晶性ポリプロピレン: 50~85重量%と、(B)芳香族ビニル単位含有量が22重量%以下、かつMFRが5g/10分以上の芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物であり、水添率が90%以上である水添ブロック共重合体: 2~20重量%と、(G)無機充填材: 5~25重量%とを必須成分とし、任意に(C)他の水添ブロック共重合体と、(D)芳香族炭化水素系共重合体と、(E)結晶性ポリエチレンと、(F)軟質エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体とからなるポリプロピレン組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) メルトフローレート (230℃、2.16kg荷重下) が70g/10分を超え200g/10分未満の結晶性ポリプロピレン: 50~85重量%と、

(B) 芳香族ビニルから導かれる単位の含有量が22重量%以下であり、かつメルトフローレート (230℃、2.16kg荷重下) が5g/10分以上である芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物であって、水添率が90%以上である水添ブロック共重合体: 2~20重量%と、 (C) 芳香族ビニルから導かれる単位を25重量%以上の量で含有し、かつメルトフローレート (230℃、2.16kg荷重下) が10g/10分以下である芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物であって、水添率が90%以上である水添ブロック共重合体: 0~16重量%と、 (D) 芳香族炭化水素系共重合体: 0~10重量%と、 (E) 結晶性ポリエチレン: 0~10重量%と、 (F) 軟質エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体: 0~20重量%と、 (G) 無機充填材: 5~25重量%とからなることを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項2】 結晶性ポリプロピレン (A) が、エチレンから導かれる単位を0.5~8モル%の量で含有し、23℃ $n$ -デカン不溶成分のアイソタクチックーペンタッド分率が0.970以上である結晶性エチレン・プロピレンブロック共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項3】 結晶性エチレン・プロピレンブロック共重合体が、

エチレンから導かれる単位を20~45モル%の量で含有し、かつ135℃デカリン中で測定される極限粘度が4dl/g以上である23℃ $n$ -デカン可溶成分を4~20重量%の量で含有することを特徴とする請求項2に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項4】 芳香族炭化水素系共重合体 (D) が、メルトフローレート (230℃、2.16kg荷重下) 0.5~100g/10分のポリスチレンであることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項5】 結晶性ポリエチレン (E) が、密度0.895~0.975g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート (190℃、2.16kg荷重下) 0.5~70g/10分のエチレン単独共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体またはエチレン・1-オクテン1共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項6】 軟質エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体

(F) が、密度0.860g/cm<sup>3</sup>以上0.895g/cm<sup>3</sup>未満、メルトフローレート (190℃、2.16kg荷重下) 0.5~30g/10分のエチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキ

セン共重合体エチレン・1-オクテン共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項7】 無機充填材 (G) が、平均粒径0.1~5 $\mu$ mのタルクであることを特徴とする請求項1に記載のポリプロピレン樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、剛性および耐衝撃性に優れるとともに、特に外観美麗な成形品を得ることができるポリプロピレン組成物に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】 ポリプロピレンは、剛性、硬度および耐熱性などに優れており、射出成形、カレンダー成形、押出成形などの種々の成形方法によって容易に所望形状にすることができ、しかも安価であるので従来より広範な用途たとえば、家電製品のハウジング、フィルムまたはシート用途、容器用途、インストルメントパネル、トリム、ピラーなどの自動車内装用途、フェンダー、バンパー、サイドモール、マッドガード、ミラーカバーなどの自動車外装用途、一般雑貨用途などに広く利用されている。

【0003】 従来よりポリプロピレンを上記のような用途に利用する際には、各用途に応じて、高圧法ポリエチレン、そしてポリイソブチレン、ポリブタジエン、エチレン・プロピレン共重合体 (EPR) などの軟質ポリマーまたはゴム成分、さらに無機充填材などをポリプロピレンに添加して所望物性のポリプロピレン組成物を調製している。

【0004】 具体的にはたとえば、ポリプロピレン (結晶性エチレン・プロピレンブロック共重合体) と無機充填材とを含む強化ポリプロピレン組成物であって、軟質ポリマーまたはゴム成分としてエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムを含む組成物 (特開昭58-168649号)、水添ブロック共重合体ゴムおよび/またはエチレン・プロピレン共重合体ゴムを含む組成物 (特開平3-172339号、特開昭61-12742号、特開昭61-291247号、特開昭63-150343号、特開平4-57848号) などが知られている。

【0005】 ところで上記のようなポリプロピレン組成物は、その用途がますます拡大されるに伴ってさらに高度な特性が要求されており、たとえば上記のような自動車内装用途では、該内装品の薄肉、軽量化を実現するために剛性、耐衝撃性、耐熱性などのさらなる向上が望まれている。またポリプロピレン組成物からなる成形品は、フローマークあるいはウェルドが目立ちにくく外観および耐傷付性に優れていれば、無塗装状態で実用に供することができる。

【0006】 このような剛性、耐熱性 (耐熱変形性)、耐衝撃性、外観が改良されたポリプロピレン組成物とし

て、たとえば特開平8-20684号には、結晶性ポリプロピレンと、スチレン成分含量の多い水添ブロック共重合体と、共役ジエン（水添）単位含量の多い水添ブロック共重合体と、タルクを含むポリプロピレン組成物も提案されているが、この組成物は耐衝撃性および外観についてはより一層の向上が望まれている。

【0007】本発明者も、上記のような諸特性を満たすポリプロピレン組成物を得るべく研究したところ、とくにメルトフローレートが70g/10分を超え200g/10分未満の結晶性ポリプロピレンと、芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物と、無機充填材とともに、任意成分として芳香族炭化水素系共重合体と、結晶性ポリエチレンと、軟質エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体とから得られるポリプロピレン組成物は、剛性、耐熱性に優れ、特に耐衝撃性および成形性および外観向上効果が大きいがことを見出して本発明を完成するに至った。

#### 【0008】

【発明の目的】本発明は、剛性、耐熱性および耐衝撃性に優れるとともに、特に成形性にも優れ、外観美麗な成形品を得ることができるポリプロピレン組成物を提供することを目的としている。

#### 【0009】

【発明の概要】本発明に係るポリプロピレン組成物は、(A)メルトフローレート(230℃、2.16kg荷重下)が70g/10分を超え200g/10分未満の結晶性ポリプロピレン：50～85重量%と、(B)芳香族ビニルから導かれる単位の含有量が22重量%以下であり、かつメルトフローレート(230℃、2.16kg荷重下)が5g/10分以上である芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物であって、水添率が90%以上である水添ブロック共重合体：2～20重量%と、(C)芳香族ビニルから導かれる単位を25重量%以上の量で含有し、かつメルトフローレート(230℃、2.16kg荷重下)が10g/10分以下である芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物であって、水添率が90%以上である水添ブロック共重合体：0～16重量%と、(D)芳香族炭化水素系共重合体：0～10重量%と、(E)結晶性ポリエチレン：0～10重量%と、(F)軟質エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体：0～20重量%と、(G)無機充填材：5～25重量%とからなることを特徴としている。

【0010】上記結晶性ポリプロピレン(A)は、エチレンから導かれる単位を0.5～8モル%の量で含有し、23℃n-デカン不溶成分のアイソタクチックーペンタッド分率が0.970以上である結晶性エチレン・プロピレンブロック共重合体であってもよい。この結晶性エチレン・プロピレンブロック共重合体は、エチレンから導かれる単位を20～45モル%の量で含有し、かつ135℃デカリン中で測定される極限粘度が4dl/g以

上である23℃n-デカン可溶成分を4～20重量%の量で含有していることが好ましい。

【0011】上記芳香族炭化水素系共重合体(D)は、メルトフローレート(230℃、2.16kg荷重下)0.5～100g/10分のポリスチレンであることが好ましい。結晶性ポリエチレン(E)としては、密度0.895～0.975g/cm<sup>3</sup>、メルトフローレート(190℃、2.16kg荷重下)0.5～70g/10分のエチレン単独共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体またはエチレン・1-オクテン共重合体を用いることができる。

【0012】軟質エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)としては、密度0.860g/cm<sup>3</sup>以上0.895g/cm<sup>3</sup>未満、メルトフローレート(190℃、2.16kg荷重下)0.5～30g/10分のエチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体を用いることができる。

【0013】本発明では、無機充填材(G)は平均粒径0.1～5μmのタルクであることが好ましい。

#### 【0014】

【発明の具体的説明】本発明に係るポリプロピレン組成物は、(A)MFRが70g/10分を超え200g/10分以下の結晶性ポリプロピレンと、(B)芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物である水添ブロック共重合体と、(G)の無機充填材とを必須成分として含有している。本発明では、これらに加えて必要に応じて(C)水添ブロック共重合体、(D)芳香族炭化水素系共重合体、(E)結晶性ポリエチレン、(F)軟質エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を任意に含有していてもよい。

【0015】以下まず上記各成分について説明する。

#### (A) 結晶性ポリプロピレン

本発明では、メルトフローレート(MFR：ASTM D1238；230℃、2.16kg荷重下で測定)が、70g/10分を超え200g/10分以下である結晶性ポリプロピレンが用いられる。このMFRは、好ましくは70～150g/10分特に好ましくは70～100g/10分である。

【0016】本発明では、上記のようなメルトフローレート値を有する結晶性ポリプロピレンであれば、公知のポリプロピレンが特に限定されることなく用いられ、このポリプロピレンは、ホモポリプロピレンであっても、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であってもよい。この共重合体はブロック共重合体であってもランダム共重合体であってもよい。またその製造方法も特に限定されないが、ホモポリプロピレンおよび/またはプロピレンブロック共重合体が好ましく用いられる。

【0017】上記のような(A)結晶性ポリプロピレン

は、*n*-デカン可溶成分を0.1~25重量%好ましくは0.1~20重量%特に好ましくは0.1~15重量%の量で含有していてもよい。このポリプロピレンの23℃デカン可溶成分は、実質的にポリプロピレン中の共重合ゴム成分およびアタクティック成分である。

【0018】ポリプロピレンの23℃デカン可溶成分量は、下記のように測定される。1リットルのフラスコに、3gの試料（ポリプロピレン）、20mgの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、500mlの*n*-デカンを入れ、145℃で加熱して溶解させる。溶解後8時間かけて23℃まで冷却し、23℃で8時間維持する。析出した固体と、溶解した重合体を含む*n*-デカン溶液とをガラスフィルターで濾過分離する。液相を減圧下150℃で恒量になるまで乾燥し、その重量を測定する。得られた重合体溶解量を、試料の重量に対する百分率として算出し、ポリプロピレンの23℃デカン可溶成分量とする。

【0019】このポリプロピレンの結晶性は、たとえばホモポリプロピレンであるときには、その23℃デカン不溶成分のアイソタクチック-ペンタッド分率 $[I_s]$ は、0.95~0.99好ましくは0.97~0.99であることが望ましい。このペンタッドアイソタクティシティは、23℃デカンの<sup>13</sup>C-NMRから常法により求めることができる。

【0020】結晶性ポリプロピレン(A)が、ポリプロピレンがブロック共重合体である場合には、エチレンから導かれる単位を0.5~8モル%好ましくは1~7モル%の量で含有していることが望ましい。

【0021】また23℃*n*-デカン不溶成分のアイソタクチック-ペンタッド分率は、0.970以上、好ましくは0.980以上であることが望ましい。ブロック共重合体は、23℃*n*-デカン可溶成分を、4~20重量%、好ましくは4~15重量%の量で含有していることが望ましい。

【0022】この23℃*n*-デカン可溶成分は、エチレンから導かれる単位を20~45モル%、好ましくは30~45モル%の量で含有していることが望ましく、かつ135℃デカリン中で測定される極限粘度が4dl/g以上、好ましくは6~10dl/gであることが望ましい。

【0023】なおエチレン単位含有量は<sup>13</sup>C-NMRから常法により求めることができる。このような結晶性ポリプロピレンのX線回折法で測定される結晶化度は、通常60%以上好ましくは65%以上さらに好ましくは65~95%である。

【0024】なお上記ポリプロピレンは、予備重合体として3-メチル-1-ペンテン重合体などを含有していると、結晶化速度が大きくなるため好ましい。本発明では、上記のようなポリプロピレンを2種以上併用することもできる。

【0025】(B) 水添ブロック共重合体

本発明で用いられる水添ブロック共重合体は、芳香族ビニルから導かれるブロック重合単位(X)と共役ジエンから導かれるブロック重合単位(Y)とからなる芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物である。

【0026】このような構成の芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の形態は、たとえばX(YX)<sub>n</sub>または(XY)<sub>n</sub>〔*n*は1以上の整数〕で示される。このうち、X(YX)<sub>n</sub>特にX-Y-Xの形態のものが好ましく、具体的に、ポリスチレン-ポリブタジエン（またはポリイソプレンまたはポリイソプレン・ブタジエン）-ポリスチレンブロック共重合体が好ましい。

【0027】このようなスチレン系ブロック共重合体では、ハードセグメントである芳香族ビニルブロック単位(X)が、共役ジエンゴムブロック単位(Y)の橋かけ点として存在して物理架橋(ドメイン)を形成している。この芳香族ビニルブロック単位(X)間に存在する共役ジエンゴムブロック単位(Y)は、ソフトセグメントであってゴム弾性を有している。

【0028】上記のようなブロック重合単位(X)を形成する芳香族ビニルとしては、具体的に、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、3-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-ドデシルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンなどが挙げられる。これらのうち、スチレンが好ましい。

【0029】またブロック重合単位(Y)を形成する共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエンおよびこれらの組合せなどが挙げられる。これらのうち、ブタジエンまたはイソプレンまたはブタジエンとイソプレンとの組み合わせが好ましい。

【0030】この共役ジエンブロック重合単位(Y)が、ブタジエンとイソプレンとから導かれる場合には、イソプレンから導かれる単位を40モル%以上の量で含有していることが好ましい。

【0031】またこのようにブタジエン・イソプレン共重合単位からなる共役ジエンブロック重合単位(Y)は、ブタジエンとイソプレンとのランダム共重合単位、ブロック共重合単位またはテーパー共重合単位のいずれであってもよい。

【0032】上記のような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体は、芳香族ビニルブロック重合単位(X)含有量が22重量%以下であり、好ましくは5~22重量%である。この芳香族ビニル単位の含有量は、赤外線分光法、NMR分光法などの常法によって測定することができる。

【0033】またメルトフローレート:MFR(ASTM D1238; 200℃、2.16kg荷重下)は、通常5g/10分以上であり、好ましくは5~100g/10

分である。

【0034】上記のような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の製造方法は、種々の方法により製造することができ、たとえば製造方法として、(1) n-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム化合物を開始剤として、芳香族ビニル化合物、次いで共役ジエンを逐次重合させる方法、(2) 芳香族ビニル化合物次いで共役ジエンを重合させ、これをカップリング剤によりカップリングさせる方法、(3) リチウム化合物を開始剤として、共役ジエン、次いで芳香族ビニル化合物を逐次重合させる方法などを挙げることができる。

【0035】本発明で用いられる水添ブロック共重合体は、上記のような芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体を公知の方法により水添した物であって、水添率は90%以上である。

【0036】この水添率は、共役ジエンブロック重合単位(Y)中の炭素-炭素二重結合の全量を100%としたときの値である。このような水添ブロック共重合体

(B)として具体的には、スチレン・イソプレンブロック共重合体の水添物(SEP)、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体の水添物(SEPS; ポリスチレン・ポリエチレン/プロピレン・ポリスチレンブロック共重合体)、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水添物(SEB)、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水添物(SEBS; ポリスチレン・ポリエチレン/ブチレン・ポリスチレンブロック共重合体)などが挙げられ、より具体的には、HYBRAR(クラレ(株)製)、クレイトン(Kraton; シェル化学(株)製、商品名)、キャリフレックスTR(シェル化学(株)製)、ソルプレン(フィリップスペトロリアム社製)、ユーロプレンスOLT(アニッチ社製)、タフプレン(旭化成(株)製)、ソルプレナーT(日本エラストマー社製)、JSRTR(日本合成ゴム社製)、電化STR(電気化学社製)、クイントック(日本ゼオン社製)、クレイトンG(シェル化学(株)製)、タフテック(旭化成(株)製)(以上商品名)などが挙げられる。

【0037】本発明では、水添ブロック共重合体(B)として、これらのうちでもSEBS、SEPSが好ましく用いられる。

#### (C) 水添ブロック共重合体

本発明において任意成分として用いられる水添ブロック共重合体(C)は、芳香族ビニルから導かれる単位を25重量%以上、好ましくは25~65重量%の量で含有し、メルトフローレート(230℃、2.16kg荷重下)が10g/10分以下、好ましくは0.01~10g/10分である芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物であること以外は、上記(B)と同様な芳香族ビニル・共役ジエンブロック共重合体の水添物である。その水添率は水添ブロック共重合体(B)と同様に

90%以上である。

#### 【0038】(D) 芳香族炭化水素系共重合体

任意成分として用いられる(D)芳香族炭化水素系共重合体としては、たとえば、ポリスチレン、AS(ポリスチレン・アクリロニトリル)、ABS、PPOなどが挙げられ、特にポリスチレンが1好ましく用いられる。

【0039】この芳香族炭化水素系共重合体(D)のメルトフローレート(230℃、2.16kg荷重下)は、0.5~100g/10分であることが望ましい。載のポリプロピレン樹脂組成物。

#### 【0040】(E) 結晶性ポリエチレン

本発明では、任意成分(E)として密度が0.895~0.975g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.900~0.970g/cm<sup>3</sup>であって、メルトフローレート(190℃、2.16kg荷重下)が0.5~70g/10分、好ましくは2~50g/10分の結晶性ポリエチレンを用いることができる。

【0041】このような特性を満たせば、公知の結晶性ポリエチレンを特に限定することなく用いることができ、エチレン単独共重合体であってもよく、またたとえばエチレンと少量のα-オレフィンとのランダム共重合体であってもよく、具体的に炭素数3~10のα-オレフィンから導かれる単位を10モル%以下の量で含有していてもよい。

【0042】このようなエチレン・α-オレフィンランダム共重合体としては、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体またはエチレン・1-オクテン1共重合体などを用いることができる。

#### 【0043】(F) 軟質エチレン・α-オレフィン共重合体

本発明では、軟質エチレン・α-オレフィン共重合体(F)として、密度が0.860g/cm<sup>3</sup>以上0.895g/cm<sup>3</sup>未満、好ましくは0.860~0.890g/cm<sup>3</sup>であって、メルトフローレート(190℃、2.16kg荷重下)が0.5~30g/10分、好ましくは1~20g/10分のエチレン・α-オレフィン共重合体を用いられる。

【0044】この軟質エチレン・α-オレフィン共重合体は、エチレンと炭素数3~20のα-オレフィンとのランダム共重合体であって、エラストマー状物であることが望ましい。

【0045】軟質エチレン・α-オレフィン共重合体は、炭素数3~20のから導かれる単位を2種以上含有していてもよい。エチレン・α-オレフィン共重合体は、エチレンから導かれる単位を60~90モル%の量で、炭素数3~10のα-オレフィンから導かれる単位を10~40モル%の量で含有していることが望ましい。

【0046】このようなα-オレフィンとしては、たと

えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサドデセン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。

【0047】これらのうちでも、炭素数3~10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、2種以上の上記 $\alpha$ -オレフィンから導かれる単位を含有していてもよく、また本発明の特性を損なわない範囲であれば、必要に応じて他の重合性モノマーから導かれる単位を含有していてもよい。

【0048】このような他の重合性モノマーとしては、たとえばスチレン、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルナンなどのビニル化合物類、酢酸ビニルなどのビニルエステル、無水マレイン酸などの不飽和有機酸またはその誘導体、共役ジエン類、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロベニル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロベニル-2,2-ノルボルナジエンなどの非共役ポリエン類などが挙げられる。

【0049】エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、このような他の重合性モノマーから導かれる単位を、10モル%以下好ましくは5モル%以下より好ましくは3モル%以下の量で含有していてもよい。

【0050】本発明では、軟質エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(F)としては、具体的には、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体などが挙げられ、これらのうちでも、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体エチレン・1-オクテン共重合体などが特に好ましく用いられる。これらを2種以上併用してもよい。

【0051】上記のようなエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、バナジウム系触媒、チタン系触媒またはメタロセン系触媒などを用いる従来公知の方法により製造することができる。

#### 【0052】(G)無機充填材

本発明では、無機充填材として、具体的には、微粉末タルク、カオリナイト、焼成クレー、パイロフィライト、セリサイト、ウォラスナイトなどの天然珪酸または珪酸塩、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸

マグネシウムなどの炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物、酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウムなどの酸化物、含水珪酸カルシウム、含水珪酸アルミニウム、含水珪酸、無水珪酸などの合成珪酸または珪酸塩などの粉末状充填材、マイカなどのフレーク状充填材、塩基性硫酸マグネシウムウィスカー、チタン酸カルシウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、セピオライト、PMF (Processed Mineral Fiber)、ゾノトライト、チタン酸カリ、エレストダイトなどの繊維状充填材、ガラスバルン、フライアッシュバルンなどのバルン状充填材などを用いることができる。

【0053】本発明では、これらのうちでもタルクが好ましく用いられる。このような無機充填材の平均粒径は0.1~5 $\mu$ m、好ましくは0.5~3.0 $\mu$ mであることが望ましい。

【0054】なおタルクの平均粒径は、液相沈降方法によって測定することができる。また本発明で用いられる無機充填材特にタルクは、無処理であっても予め表面処理されていてもよい。この表面処理に例としては、具体的には、シランカップリング剤、高級脂肪酸、脂肪酸金属塩、不飽和有機酸、有機チタネート、樹脂酸、ポリエチレングリコールなどの処理剤を用いる化学的または物理的处理が挙げられる。このような表面処理が施されたタルクを用いると、ウェルド強度、塗装性、成形加工性にも優れたプロピレン系重合体組成物を得ることができる。

【0055】上記のような無機充填材は、2種以上併用してもよい。また本発明では、このような無機充填材とともに、ハイスチレン類、リグニン、再ゴムなどの有機充填材を用いることもできる。

#### 【0056】ポリプロピレン組成物

本発明に係るポリプロピレン組成物は、上記のような(A)結晶性ポリプロピレンを50~85重量%好ましくは50~70重量%と、(B)水添ブロック共重合体を2~20重量%好ましくは5~16重量%と、(C)水添ブロック共重合体を0~16重量%好ましくは0~14重量%と、(D)芳香族炭化水素系共重合体を0~10重量%好ましくは0~7重量%と、(E)結晶性ポリエチレンを0~10重量%好ましくは0~9重量%と、(F)軟質エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を0~20重量%好ましくは0~15重量%と、(G)無機充填材:5~25重量%好ましくは5~23重量%とを含有している。

【0057】本発明に係るポリプロピレン組成物は、上記のように(A)結晶性ポリプロピレン、(B)水添ブロック共重合体および(G)無機充填材を必須成分とし、任意成分として(C)、(D)、(E)、(F)を含むが、任意成分のうちでもとくに(C)他の水添ブロック共重合体および(D)芳香族炭化水素系共重合体のいずれか一方あるいは両方を含有していることが望まし

い。

【0058】また本発明に係るポリプロピレン組成物は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、必要に応じて各種添加剤、他の樹脂類、他のエラストマーなどを適宜含有していてもよい。

【0059】添加剤としては、核剤、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などの酸化防止剤、塩酸吸収剤、耐熱安定剤、光安定剤、滑剤、芳香族カルボン酸アルミニウム塩、芳香族リン酸エステル塩、ジベンジリデンソルビトールなどの核剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化合物などの流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤などが挙げられる。

【0060】他の樹脂類としては、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を用いることができ、具体的には、ポリ1-ブテンなどの $\alpha$ -オレフィン単独重合体、上記成分以外の $\alpha$ -オレフィンとビニル化合物との共重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレンなどの変性オレフィン重合体、ナイロン、ポリカーボネート、ABS、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンオキサイド、石油樹脂、フェノール樹脂などを用いることができる。他のエラストマーとしては、共役ジエン系ゴムなどを挙げることができる。

【0061】本発明に係るポリプロピレン組成物は、上記のような各成分を同時に、または逐次的にたとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーブレンダー、リボンブレンダーなどに装入して混練した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどで溶融混練することによって得られる。

【0062】これらのうちでも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質のポリプロピレン系樹脂組成物を得ることができて好ましい。

【0063】上記のような各成分は優れた分散性で混練することができ、均質なポリプロピレン系樹脂組成物を与えることができる。本発明では、各成分を同時に混合・\*

#### (A) 結晶性ポリプロピレン

##### A1…プロピレンブロック共重合体

MFR (g/10分) = 7.5

エチレン単位含量 (モル%) = 3.7

23°Cn-デカン不溶成分のアイソタクチックーペンタッド分率 = 0.982

23°Cn-デカン可溶成分 含有量 (重量%) = 7.0

〃 エチレン単位含量 (モル%) = 40.2

〃 極限粘度 (dl/g) = 9.1

##### A2…ホモポリプロピレン

MFR (g/10分) = 8.1

23°Cn-デカン不溶成分のアイソタクチックーペンタッド分率 = 0.985

23°Cn-デカン可溶成分 含有量 (重量%) = 0.5

##### A3…プロピレンブロック共重合体 50

\* 混練して組成物を調製してもよく、また予め特定の成分たとえば(G)無機充填剤を高濃度に含む予備混合物(マスターバッチ)を調製した後、次いで最終的に(G)無機充填剤が所望濃度になるように(A)～(F)成分で適宜希釈してもよい。

【0064】本発明に係るポリプロピレン組成物は、公知の成形方法を特に限定することなく採用して種々の形状の成形品に成形することができる。これらのうちでも、射出成形品に成形することが好ましい。

10 【0065】ポリプロピレン組成物の射出成形は、通常200～250°Cの樹脂温度で、また得られる射出成形品の形状にもよるが通常800～1400 kg/cm<sup>2</sup>の射出圧で射出成形される。

【0066】上記のような各成分から形成される本発明に係るポリプロピレン組成物は、耐熱性および剛性に優れるとともに、耐衝撃性特に低温での耐脆性に優れている。さらに本発明に係るポリプロピレン組成物は、とくに成形性にも優れており、外観美麗な成形品を得ることができ、成形品を塗装せずにそのまま利用することも可能である。

【0067】このような本発明に係るポリプロピレン組成物は、種々の成形品用途に有用であり、たとえば自動車内装材、外装材、一般射出用途、真空成形用途、シート成形用途、スタンピングモールド用途に好適に用いられる。

#### 【0068】

【発明の効果】上記のような各成分から形成される本発明に係るポリプロピレン組成物は、耐熱性および剛性に優れるとともに、耐衝撃性特に低温での耐脆性に優れており、しかもとくに成形性に優れており外観美麗な成形品を得ることができる。

#### 【0069】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0070】以下の実施例および比較例で用いられた成分を示す。



MFR (g/10分) = 3.0

エチレン単位含量 (モル%) = 4.3

23℃<sub>n</sub>-デカン不溶成分のアイソタクチックペンタッド分率 = 0.976

23℃<sub>n</sub>-デカン可溶成分 含有量 (重量%) = 7.4

〃 エチレン単位含量 (モル%) = 39.6

〃 極限粘度 (dl/g) = 9.6

(B) 水添ブロック共重合体

B1...SEBS (クレイトンG1657 シェル社製)

MFR (g/10分) = 7.1

芳香族ビニル単位含量 (重量%) = 13.2

(C) 水添ブロック共重合体

C1...SEBS (クレイトンG1652 シェル社製)

MFR (g/10分) = 1.1

芳香族ビニル単位含量 (重量%) = 30.4

C2...SEBS (クレイトンG1650 シェル社製)

MFR (g/10分) = 0.06

芳香族ビニル単位含量 (重量%) = 30.3

(D) 芳香族炭化水素系共重合体

D1...ポリスチレン (トーボレックス500-51 三井東圧社製)

MFR (g/10分) = 35.4

D2...ポリスチレン (トーボレックス550-51 三井東圧社製)

MFR (g/10分) = 5.0

(E) 結晶性エチレン共重合体

E1...線状低密度ポリエチレン (ウルトゼックス2020L 三井石油化学社製)

密度 (g/cm<sup>3</sup>) = 0.920

MFR (g/10分) = 2.1

E2...高密度ポリエチレン (ハイゼックス2000J 三井石油化学社製)

密度 (g/cm<sup>3</sup>) = 0.968

MFR (g/10分) = 5.5

(F) 軟質エチレン・α-オレフィン共重合体

F1...エチレン・1-ブテン共重合体 (タフマーA0550 三井石油化学社製)

密度 (g/cm<sup>3</sup>) = 0.861

MFR (g/10分) = 1.0

F2...エチレン・1-オクテン共重合体 (エンゲージEG8200 ダウ社製)

密度 (g/cm<sup>3</sup>) = 0.872

MFR (g/10分) = 8.3

F3...エチレン・1-オクテン共重合体 (タフマーH120 三井石油化学社製)

密度 (g/cm<sup>3</sup>) = 0.886

MFR (g/10分) = 2.1

(G) 無機充填材

G1...タルク (ミセルトーン 林化成社製)

平均粒径 (μm) 1.4

【0071】

\* 【実施例1~14】上記の各成分を表1に示すような量で用いて、30mmφ二軸押出機により200℃~230℃で混練した。

10 【0072】得られた樹脂組成物を、射出成形機 (東芝機械社製) を用いて、シリンダー温度210℃、型温40℃で射出成形を行った。下記のような試験を行った結果を表1に示す。

(1) メルトフローレート (MFR)

ASTM D1238に準拠して測定した。

(2) 曲げ弾性率

ASTM D790に準拠して測定した。

(3) アイゾット衝撃強度

ASTM D256に準拠して測定した。

20 (4) 熱変形温度 (HDT)

ASTM D648に準拠して測定した。

(5) 表面硬度

ASTM D685 (Rスケール) に準拠して測定した。

(6) 脆化温度

ASTM D746に準拠して測定した。

(7) 外観の評価

ポリプロピレン組成物100重量部に対して、カーボンマスターバッチ (東洋インキ株式会社製 PPM 01143 Black) を2部ドライブレンドし、これを用いて射出角板 (縦350mm×横100mm×厚み3mm) を成形した。ゲートはサイドゲートであり縦方向末端より35mmの所に位置する。外観は以下の基準で目視判定した。

【0073】

○: ゲート位置より縦300mm以内にフローマークの発生がみられないもの

△: ゲート位置より縦280mm以内にフローマークの発生がみられないもの

40 ×: ゲート位置より縦280mm以内でフローマークが発生したもの。

【0074】ここでフローマークは、射出流路に垂直に発生する虎縞模様を指す。

【0075】

【比較例1~3】表1に示す成分を用いて実施例1と同様に組成物を調製し、射出成形を行った。結果を表1に示す。

【0076】

【表1】

組成 (重量%)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
(A) 結晶性ポリプロピレン A1 A2	70	58	60	60	60	55	55	58	60.5
(B) 水添ブロック共重合体	10	11	15	11	11	12.5	12	13	2.5
(C) 水添ブロック共重合体	10	11		4	4	12.5	8	9	6
(D) 芳香族炭化水素系共重合体			5	5					
(E) 結晶性エチレン共重合体					5		5		
(F) 軟質エチレン・ $\alpha$ -olefin共重合体									11
(G) 無機充填材	10	20	20	20	20	20	20	20	20
MFR (g/10分)	35.3	29.8	40.1	40.2	27.5	29.1	28.0	23.6	25.0
曲げ弾性率 (MPa)	2100	2210	2300	2250	2190	2250	2180	2200	2250
I Z衝撃強度 (J/m)	260	450	330	380	350	350	390	460	270
熱変形温度 (°C)	138	143	143	140	141	143	139	143	143
表面硬度 (Rスケール)	74	79	82	83	81	81	80	76	79
脆化温度 (°C)	-18	-28	-18	-15	-14	-25	-21	-29	-15
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0077】

【表2】

組成 (重量%)	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2	比較例3
(A) 結晶性ポリプロピレン A1 A2 A3	57.5	59	57	55	60	58	55	57
(B) 水添ブロック共重合体	2.5	3	2.5	2.5	17			2.5
(C) 水添ブロック共重合体	9	3	2.5	2.5	3			2.5
(D) 芳香族炭化水素系共重合体								
(E) 結晶性エチレン共重合体		5						
(F) 軟質エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体 F1 F2 F3 F4	11	10	18	20		22	25	18
(G) 無機充填材 G1 G2	10	20	20	20	20	20	20	20
MFR (g/10分)	31.4	27.0	32.6	32.5	39.2	22.4	25.9	12.2
曲げ弾性率 (MPa)	2180	2130	2120	2140	2200	2100	2120	2070
1Z衝撃強度 (J/m)	350	320	310	330	430	145	170	480
熱変形温度 (°C)	144	138	143	141	144	144	141	143
表面硬度 (Rスケール)	80	82	81	82	77	80	81	80
脆化温度 (°C)	-11	-13	-19	-21	-18	-3	-6	-24
外觀	○	○	○	○	○	○	○	×

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 25:04

23:04

23:16)

(72)発明者 酒 井 郁 典  
大阪府堺市築港新町三丁 1 番地 株式会社  
グランドポリマー内